

Programme officiel Modélisation microscopique des transformations chimiques

Notions et contenus	Capacités exigibles
Mécanisme réactionnel : acte élémentaire, intermédiaire réactionnel, formalisme de la flèche courbe.	À partir d'un mécanisme réactionnel fourni, identifier un intermédiaire réactionnel, un catalyseur et établir l'équation de la réaction qu'il modélise au niveau microscopique. Représenter les flèches courbes d'un acte élémentaire, en justifiant leur sens. Les exemples de mécanismes réactionnels sont empruntés à tous les domaines de la chimie

Notions associées

- Déterminer la polarisation des liaisons en lien avec l'électronégativité (table fournie).
- Identifier un site donneur, un site accepteur de doublet d'électrons.

Méthodologie pour les mouvements de doublets et les mécanismes réactionnels

- Sur tous les réactifs et produits, faire apparaître les doublets non liants.
- Identifier, du côté des réactifs, les liaisons rompues (en rouge) et du côté des produits les liaisons formées (en vert).
- **Pour chaque liaison rompue**, identifier le site donneur et le site accepteur. L'atome **le plus électronégatif est le site accepteur**.
- Du côté des réactifs, représenter le déplacement du doublet du site donneur vers le site accepteur par une flèche courbe.

- **Pour chaque liaison formée**, identifier le site donneur et le site accepteur.

Le site **donneur est riche** en électrons.

Il s'agit soit d' :

- un atome très électronégatif porteur d'une charge partielle négative marquée δ^- ;
- un atome porteur d'une charge négative notée $-$;
- un atome porteur d'un doublet non liant (toujours dessiner ces doublets) ;
- une liaison multiple ;

Le site **accepteur est pauvre** en électrons.

Il s'agit soit d' :

- un atome voisin d'atomes électronégatifs (porteur d'une charge partielle positive marquée δ^+) ;
- un atome porteur d'une charge positive notée $+$;
- Du côté des réactifs, représenter le mouvement du doublet (en priorité un doublet non liant, sinon un doublet liant) par une flèche courbe du site donneur vers le site accepteur.

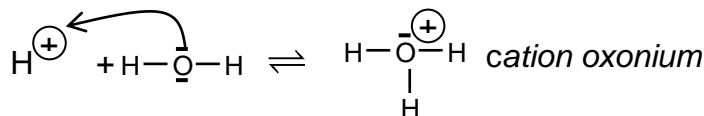
Remarques :

- Apparition de charges \oplus :

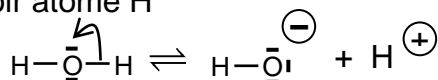
Lorsque la formule de Lewis d'un atome montre qu'il est entouré de moins d'électrons sur sa couche externe que prévu, alors il est porteur d'une charge positive.

Exemple : cation oxonium

L'atome O possède 6 électrons sur sa **couche externe** $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$. Or la formule de Lewis du cation oxonium, montre qu'il possède un doublet non liant ($= 2e^-$) et trois doublets liants ($= 3e^-$). Il lui manque 1 e^- ce qui est indiqué par le \oplus .



Exemple : Voir atome H



L'atome H possède 1 électron sur sa couche externe $(1s)^1$. Or la formule de Lewis de H^{\oplus} montre qu'il lui manque cet électron.

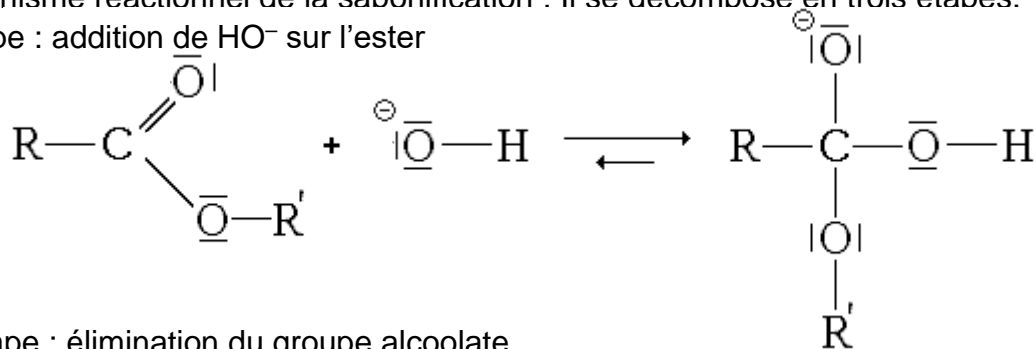
- Apparition de charges \ominus

Exemple : Anion hydroxyde HO^- ci-dessus.

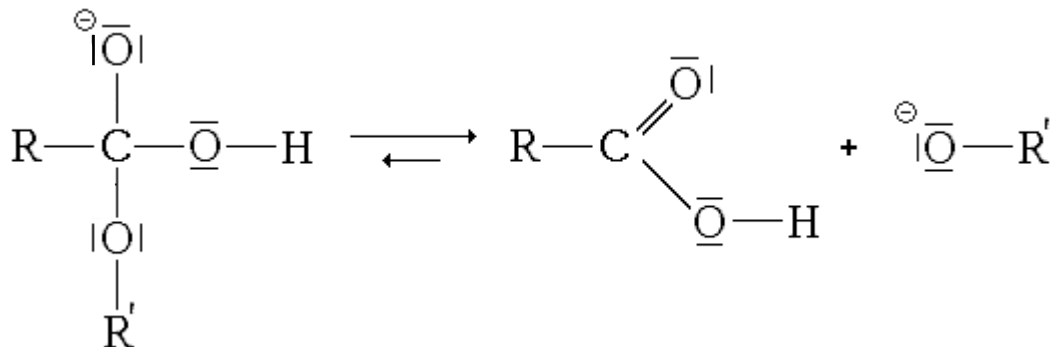
L'atome O possède 6 électrons sur sa couche externe $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$. Or la formule de Lewis de HO^- montre qu'il possède 3 doublets non liants ($= 6e^-$) et un doublet liant ($= 1e^-$). Il a un électron supplémentaire indiqué par le \ominus .

♦ Mécanisme réactionnel de la saponification : Il se décompose en trois étapes.

1^{ère} étape : addition de HO⁻ sur l'ester

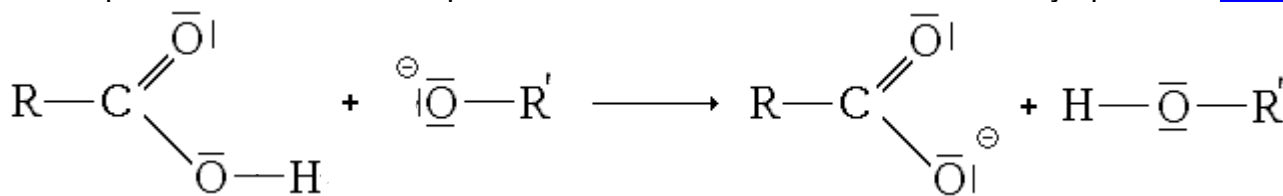


2^{ème} étape : élimination du groupe alcoolate



3^{ème} étape : réaction acido-basique entre l'anion alcoolate et l'acide carboxylique

Correction

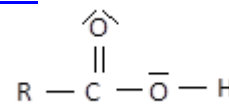


1. Extrait du sujet de Bac S Métropole 2013, Septembre, Exercice 2

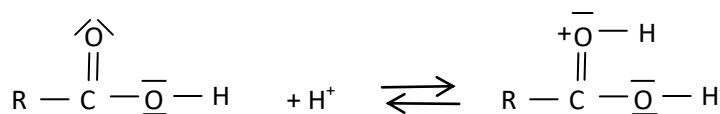
<http://labolycee.org/menugeo.php?s=1&annee=2013&pays=Metropole&rattrap=1>

2.3. Mécanisme réactionnel

On utilisera la formule simplifiée ci-contre pour la molécule de phénylalanine.



La première étape du mécanisme réactionnel, reproduite ci-dessous, permet d'illustrer le rôle des ions H⁺ dans la synthèse de l'ester méthylique.



Une fois fixés, les ions H⁺ permettent d'augmenter le caractère accepteur de doublets d'électrons d'un des atomes de la liaison C=O ce qui augmente la vitesse de la réaction à l'échelle macroscopique.

Accès correction

Donnée : Comparaison des électronégativités : $\chi(\text{O}) > \chi(\text{C})$

2.3.2. Représenter sur votre copie la formule simplifiée de la molécule obtenue à l'issue de la première étape et localiser l'atome accepteur de doublets d'électrons de la liaison C=O.

2.3.3. Reproduire sur votre copie la première étape du mécanisme réactionnel et relier par une flèche courbe les sites donneur et accepteur d'électrons afin d'expliquer la formation de la nouvelle liaison.

2. Extrait du sujet du Bac des Centres étrangers, 2013 Exercice 3

Accès correction

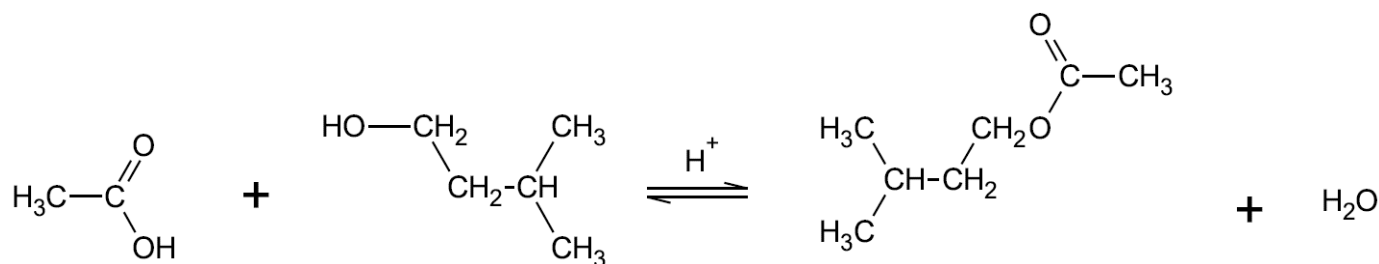
<http://labolycee.org/menugeo.php?s=1&annee=2013&pays=Afrique#geo>

2.3. L'ammoniac est une base, mise en jeu dans l'équilibre suivant : $\bar{\text{N}}\text{H}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$

Recopier l'équation ci-dessus et expliquer la formation de l'ion ammonium NH₄⁺.

3. Extrait Bac S 2017 Amérique du nord EXERCICE III. L'ACÉTATE D'ISOAMYLE (5 points)

L'équation de la réaction de synthèse, en présence d'acide sulfurique, s'écrit :



acide acétique

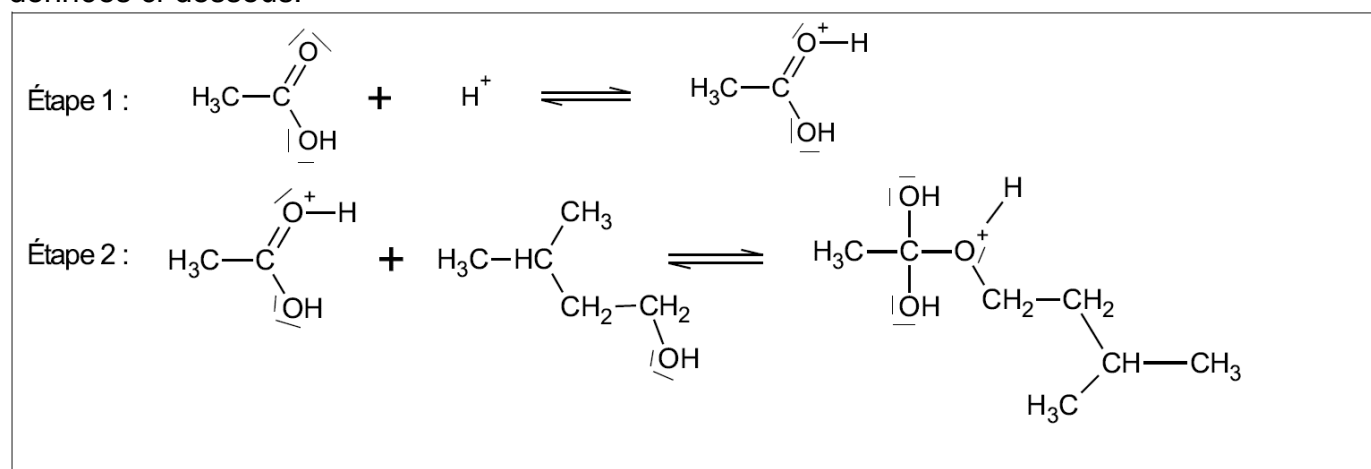
alcool isoamylique

acétate d'isoamyle

- Électronégativité de quelques éléments :

Atome	H	C	O
Électronégativité	2,2	2,5	3,4

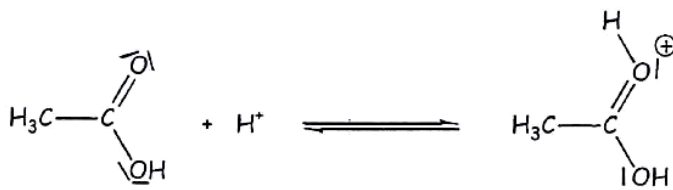
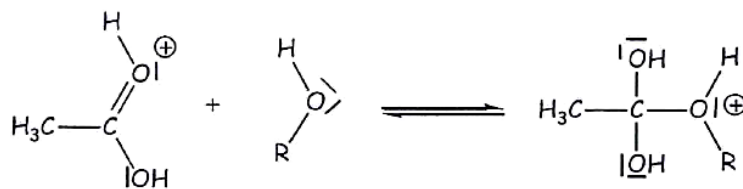
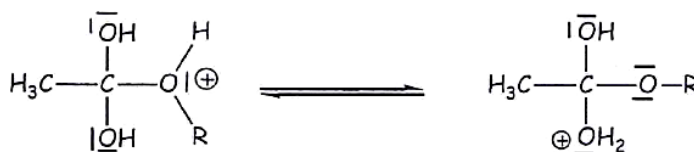
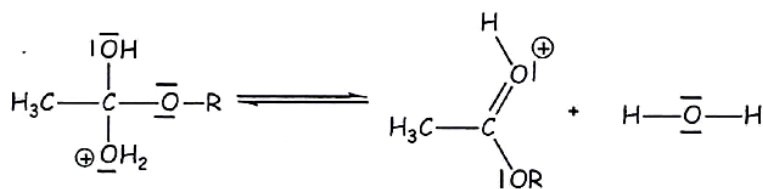
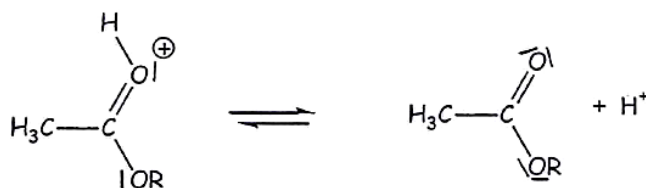
Les deux premières étapes du mécanisme réactionnel de synthèse de l'acétate d'isoamyle sont données ci-dessous.



1.2. Compléter le mécanisme réactionnel de l'étape 2 à l'aide de flèches courbes, puis indiquer la catégorie de réaction de l'étape 2.

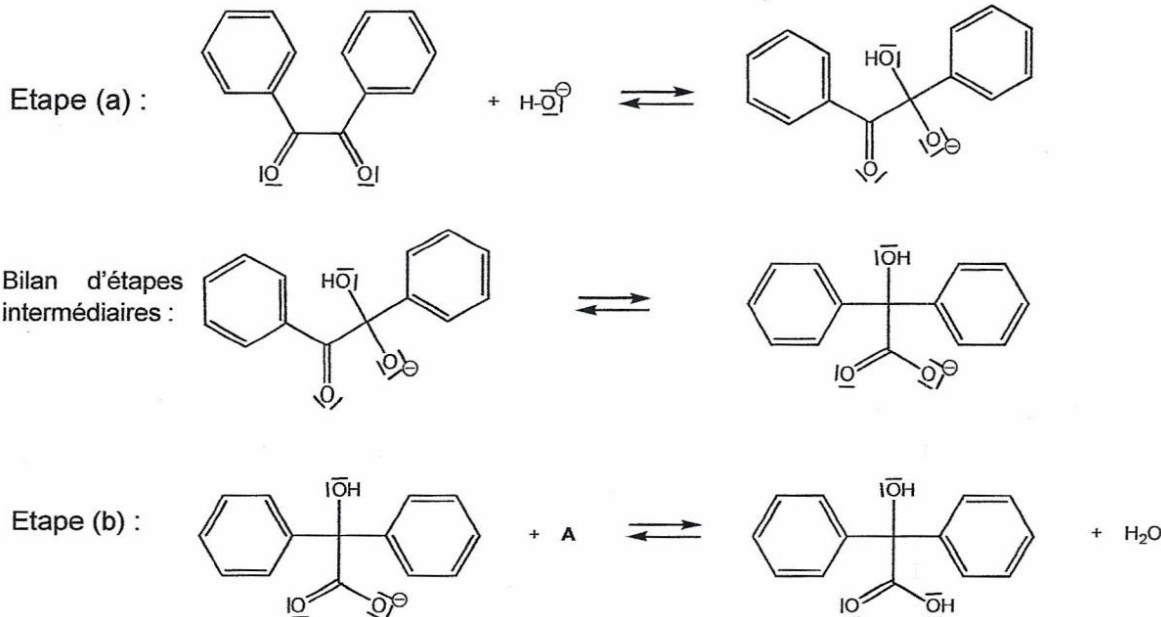
1.3. Les ions H^+ , provenant de l'acide sulfurique, jouent le rôle de catalyseurs de la réaction. Que peut-on attendre lors d'une autre étape du mécanisme réactionnel de cette réaction de synthèse ?

[ACCÈS CORRECTION](#)

4. Extrait bac S 2013, Antilles Exercice 2**Accès correction**<http://labolycee.org/menugeo.php?s=1&annee=2013&pays=Antilles#geo>L'estérification en présence d'ions H^+ apportés par l'acide sulfurique, se produit en 5 étapes :Etape 1 :Etape 2 :Etape 3 :Etape 4 :Etape 5 :

3.2. Recopier l'étape 2 et dessiner les flèches courbes schématisant les transferts électroniques.
 Au bac seule l'étape 2 était demandée, **MAIS FAIRE TOUTES LES ÉTAPES POUR S'ENTRAÎNER.**

Document 3. Mécanisme modélisant, à l'échelle microscopique, la réaction de synthèse de l'acide benzylique



Donnée: Comparaison des électronégativités de quelques éléments : $\chi(\text{H}) \approx \chi(\text{C})$ et $\chi(\text{C}) < \chi(\text{O})$

1.2. Recopier l'étape (a) du mécanisme réactionnel de la synthèse de l'acide benzylique et la compléter par le tracé des flèches courbes nécessaires. Justifier.

ACCÈS CORRECTION

1.3. Dans l'étape (b) du mécanisme réactionnel de la synthèse de l'acide benzylique, identifier le réactif A et préciser la nature de cette réaction. Justifier votre réponse.

Donner le schéma de Lewis du réactif A et compléter l'étape (b) par le tracé des flèches courbes nécessaires.

6. Extrait Bac S 2016 Métropole

EXERCICE II – DE LA BETTERAVE SUCRIÈRE AUX CARBURANTS (9 POINTS)

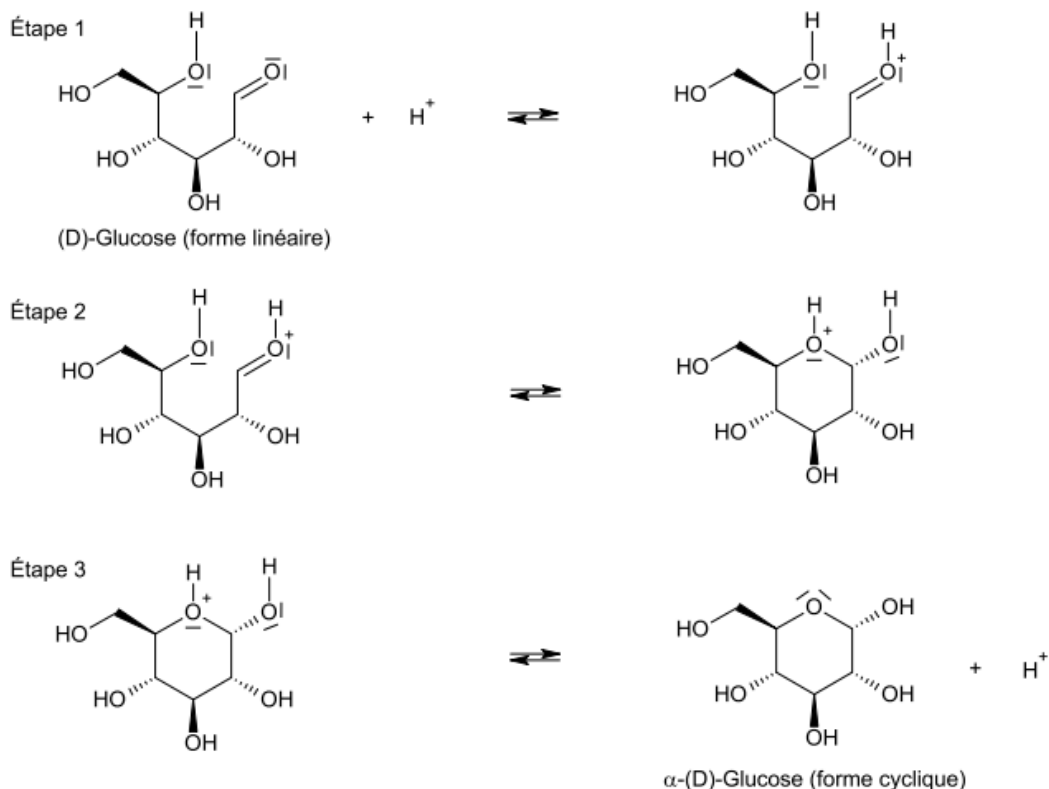
➤ électronégativités comparées χ de quelques éléments : $\chi(\text{O}) > \chi(\text{C})$, $\chi(\text{C})$ environ égale à $\chi(\text{H})$;

1.2. Dans un mécanisme réactionnel apparaissent usuellement des flèches courbes; que représentent-elles ?

Compléter les trois étapes du mécanisme de cyclisation du D-Glucose avec les flèches courbes nécessaires

Mécanisme réactionnel de cyclisation du D-Glucose :

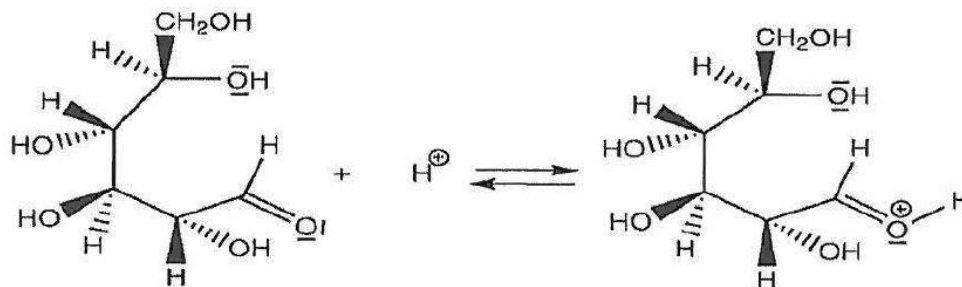
ACCÈS CORRECTION



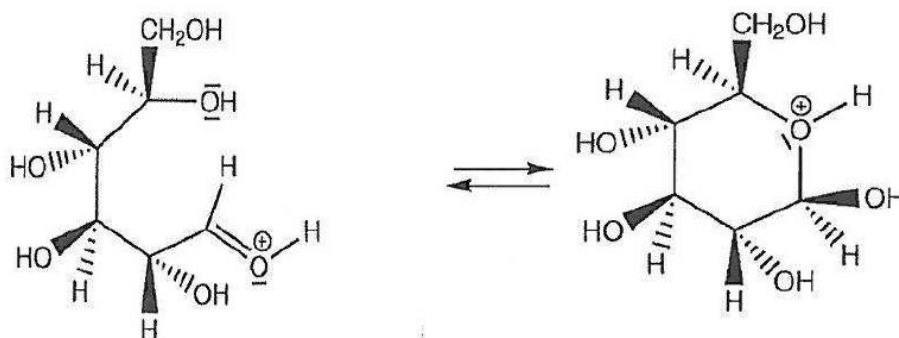
EXERCICE II - SUCRE ET ÉLECTRONS (9 points)

Les étapes du mécanisme de cyclisation permettant de passer de la forme linéaire du D-glucose à la forme cyclique, le β -D-glucopyranose, sont données ci-après.

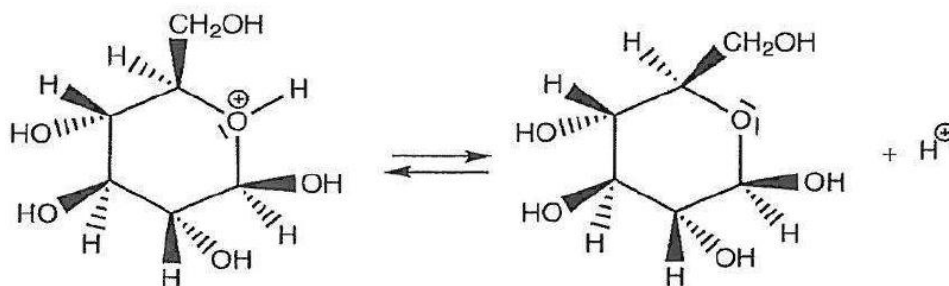
Étape n°1 :



Étape n°2 :



Étape n°3 :



Pour chaque étape, identifier le site donneur et le site accepteur mis en jeu, et représenter les flèches courbes rendant compte de cette étape.

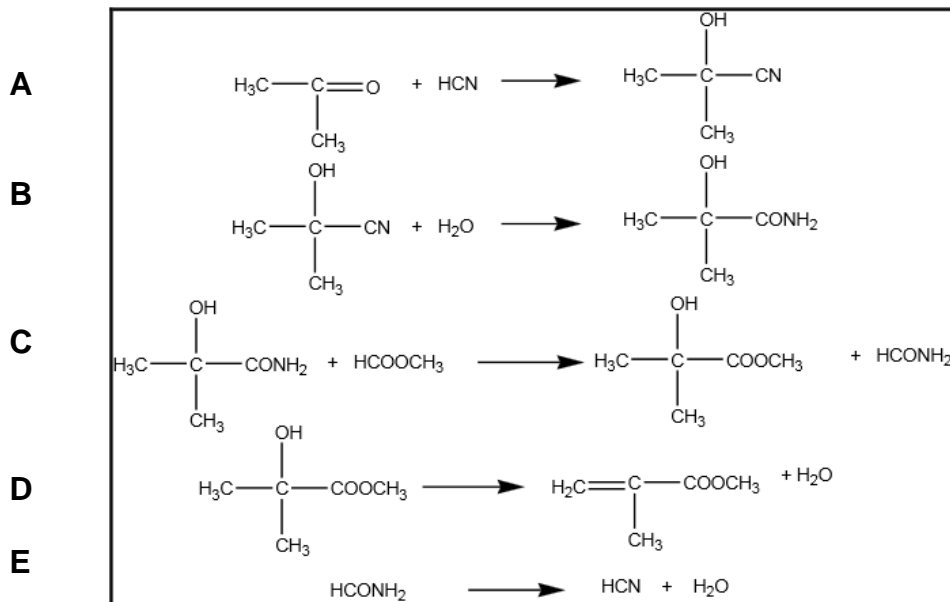
ACCÈS CORRECTION

EXERCICE II : LA SYNTHÈSE DU MÉTHACRYLATE DE MÉTHYLE (9 points)

- Électronégativité de quelques atomes :

C	O	H
2,5	3,5	2,2

Le procédé de synthèse comporte quatre réactions successives A, B, C, D, correspondant à la synthèse du MAM et une réaction E de régénération du cyanure d'hydrogène à partir du méthanimide formé. Ces cinq réactions sont modélisées par les équations de réactions écrites ci-dessous :



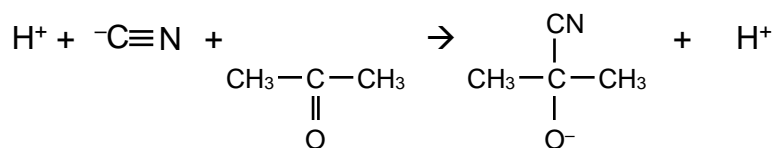
Les déshydratations qui conduisent au MAM et à l'acide cyanhydrique s'effectuent à 500°C. L'acide cyanhydrique ainsi régénéré, peut à nouveau servir à la première étape.

D'après la thèse de Leïla ZAIR, Lille 1, 2003

2.1. Associer aux réactions A, C et D du processus une catégorie de réaction parmi les suivantes : élimination, addition ou substitution. Justifier.

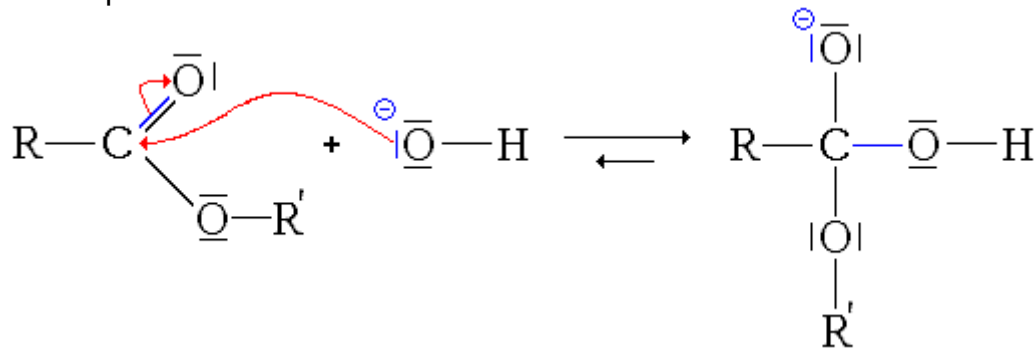
ACCES CORRECTION

2.2. Le mécanisme réactionnel de la réaction A du procédé MGC débute par l'étape suivante :

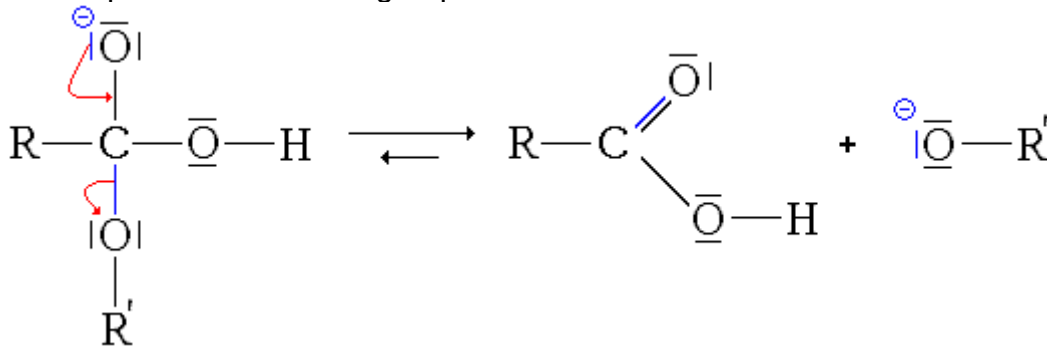


Recopier cette équation, ajouter les doublets libres manquants sur les différentes entités en présence (molécules et ions) et représenter les flèches courbes rendant compte de cette première étape du mécanisme.

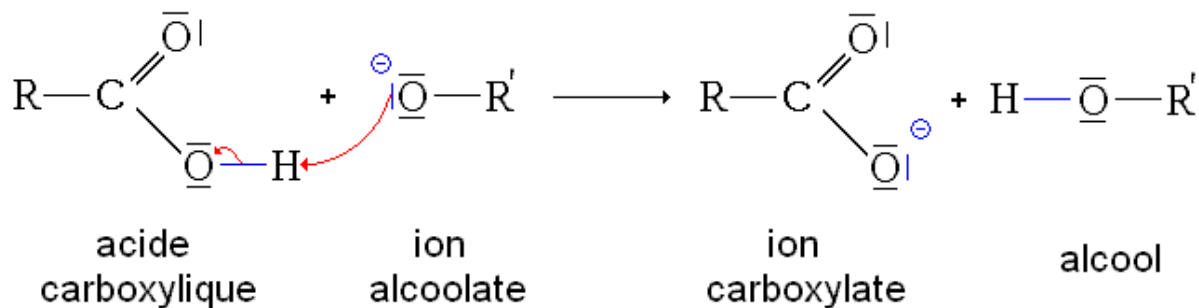
Justifier précisément l'orientation de ces flèches.



2^{ème} étape : élimination du groupe alcoolate



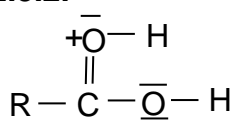
3^{ème} étape : réaction acido-basique entre l'anion alcoolate et l'acide carboxylique



Correction 1. Extrait du sujet de Bac S Métropole 2013, Septembre, Exercice 2

<http://labolycee.org/menugeo.php?s=1&annee=2013&pays=Metropole&rattrap=1>

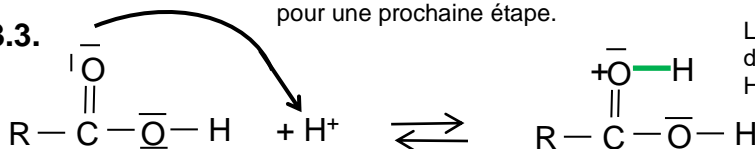
2.3.2.



Entre C et O, il y a deux doublets liants qui forment la double liaison. Si un de ces doublets se déplaçait, il irait vers l'atome O qui est plus électronégatif que l'atome C. Extrait du sujet : « Une fois fixés, les ions H⁺ permettent d'augmenter le caractère accepteur de doublets d'électrons d'un des atomes de la liaison C=O » en effet O⁺ est alors encore plus accepteur qu'avant. D'ailleurs à l'étape suivante, il recevra un doublet issu de cette double liaison, et redeviendra neutre. Tandis que C deviendra positif et accepteur pour une prochaine étape.

[Retour sujet](#)

2.3.3.



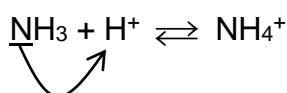
La formation de la liaison O-H est due au mouvement d'un doublet de l'atome O (donneur riche en électrons) vers l'ion H⁺ (accepteur pauvre en électrons).

Correction 2. Extrait du sujet du Bac des Centres étrangers, 2013 Exercice 3

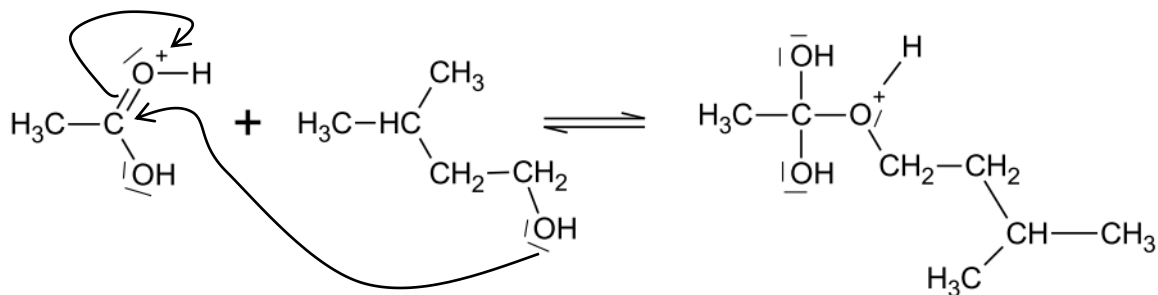
<http://labolycee.org/menugeo.php?s=1&annee=2013&pays=Afrique#geo>

[Retour sujet](#)

2.3. (0,5 pt) Mécanisme de formation de l'ion ammonium : L'atome d'azote est un site donneur de doublet d'électrons. Le proton H⁺ avec sa charge positive est un site accepteur de doublet d'électrons.



1.2.



Deux réactifs, dont l'un avec une liaison double, conduisent à la formation d'un seul produit. Cette étape 2 correspond à une réaction d'addition.

Justification des flèches courbes non demandée :

Formation de la liaison C–O : L'atome d'oxygène de l'alcool possède des doublets non liants, il est riche en électrons et est le site donneur de doublets.

L'atome de carbone central de l'acide est lié à des atomes d'oxygène plus électronégatifs que lui. Il est appauvri en électrons et est porteur d'une charge partielle positive. C'est le site accepteur.

Rupture de la double liaison C=O de l'acide :

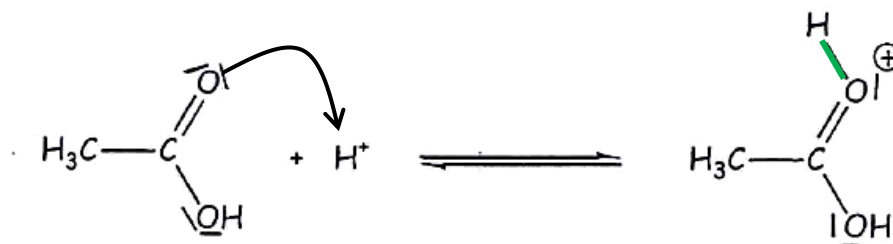
L'atome d'oxygène est plus électronégatif que l'atome de carbone, il récupère le doublet.

1.3. On sait qu'un catalyseur est régénéré en fin de réaction. On s'attend à ce qu'un ion H^+ soit formé au cours d'une étape ultérieure du mécanisme.

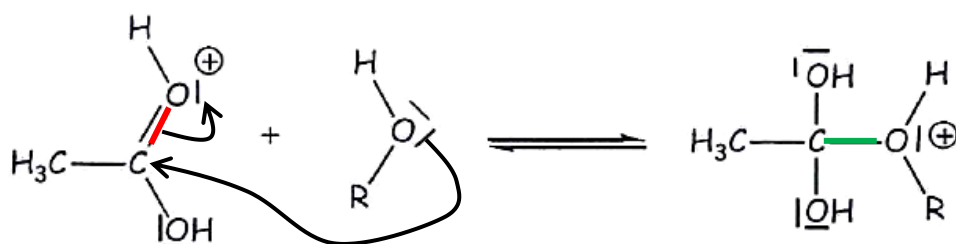
[RETOUR ÉNONCÉ](#)

3.2.

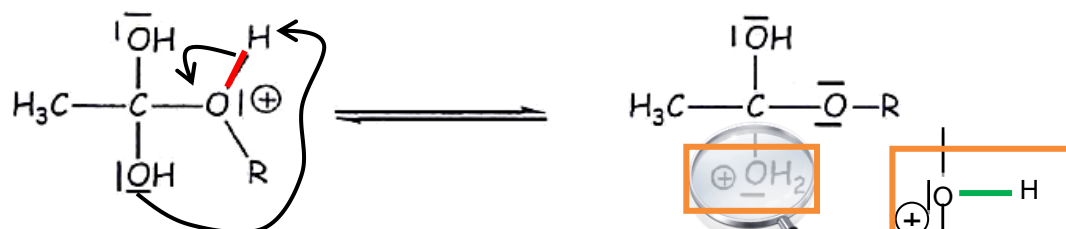
Etape 1 :



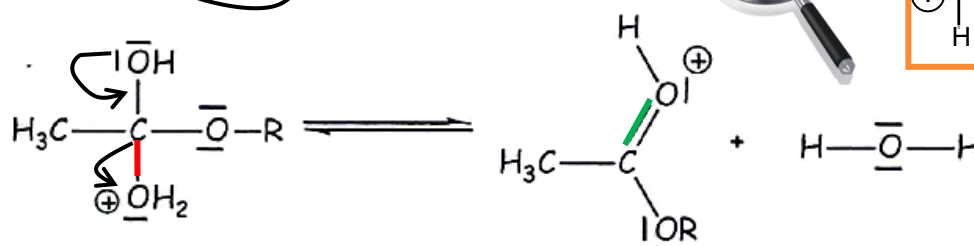
Etape 2 :



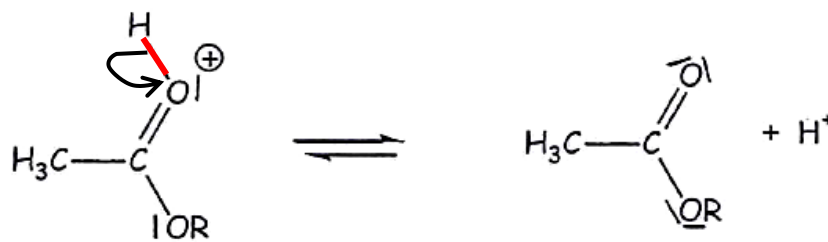
Etape 3 :



Etape 4 :

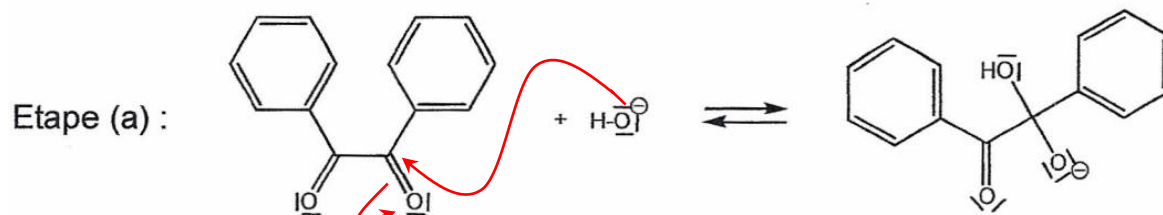


Etape 5 :

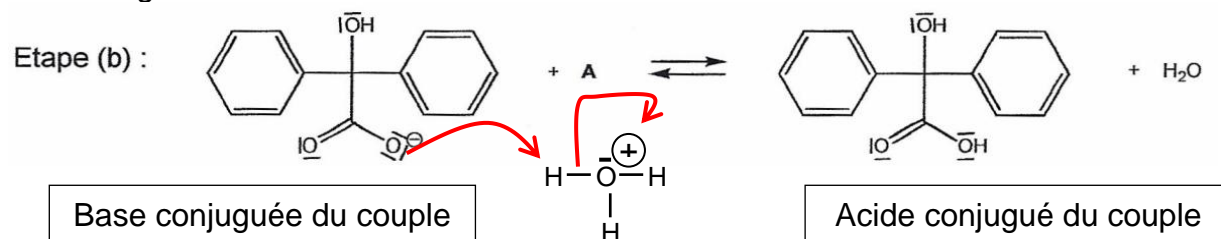


1.2. Les flèches sont orientées du site donneur vers le site accepteur.

- Liaison C=O : $\chi(C) < \chi(O) \Rightarrow$ une charge partielle $+\delta$ sur C et une charge $-\delta$ sur O, ainsi C est un site accepteur.
- Ion HO^- : O est porteur de 3 doublets non liants et d'une charge négative entière, O est un site donneur.

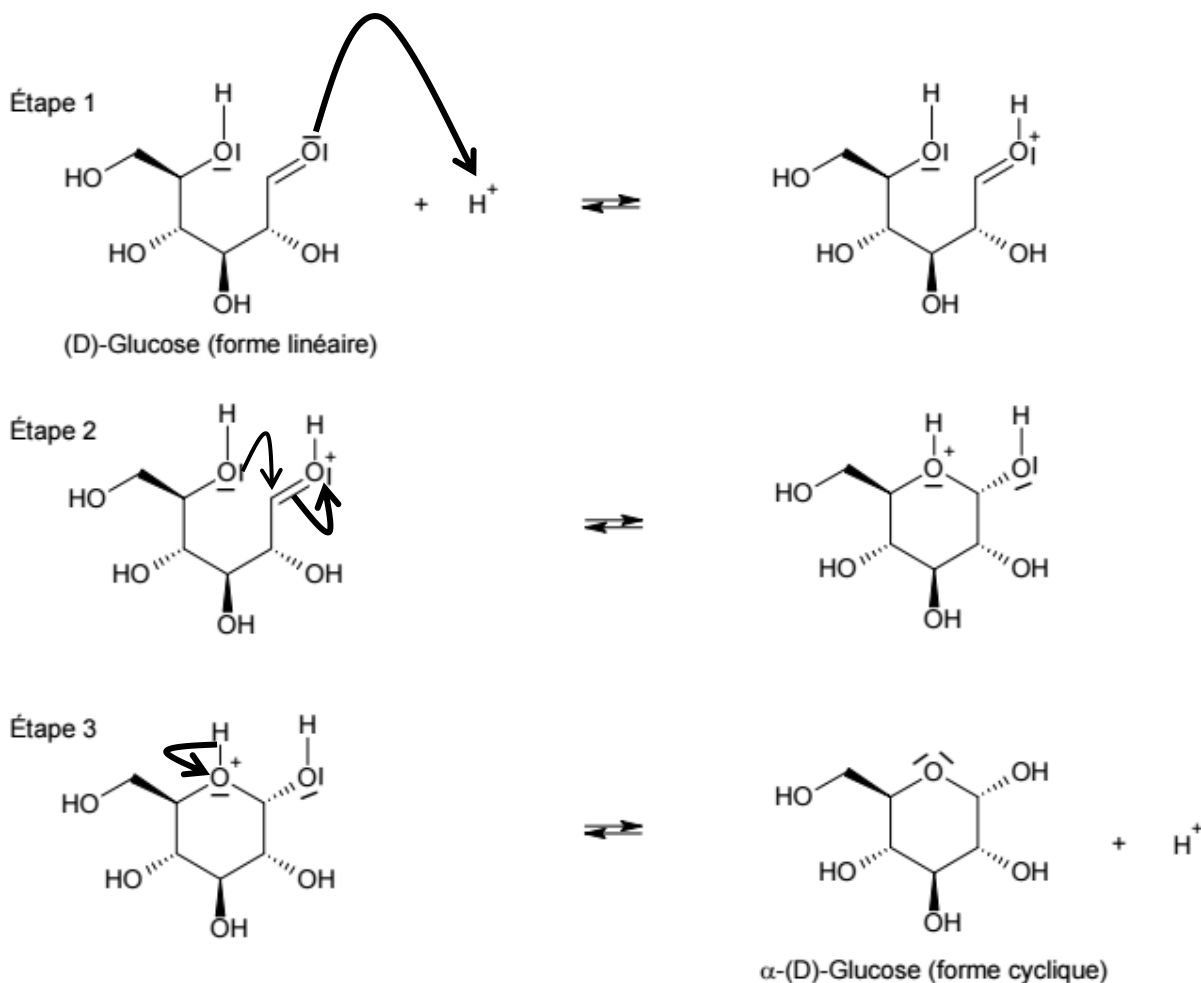


1.3. Il s'agit d'une réaction acide-base : le réactif A est un ion H_3O^+



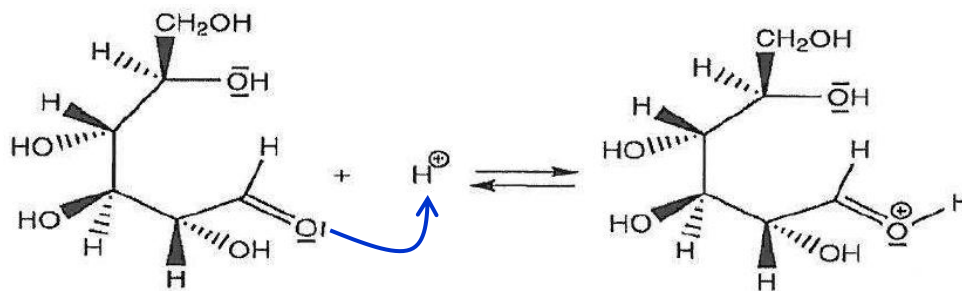
Extrait 6. EXERCICE II – DE LA BETTERAVE SUCRIÈRE AUX CARBURANTS (9 POINTS)
Correction

1.2. Les flèches courbes représentent des transferts de doublets d'électrons, elles sont orientées d'un site donneur de doublets vers un site accepteur de doublets. [RETOUR ÉNONCÉ](#)



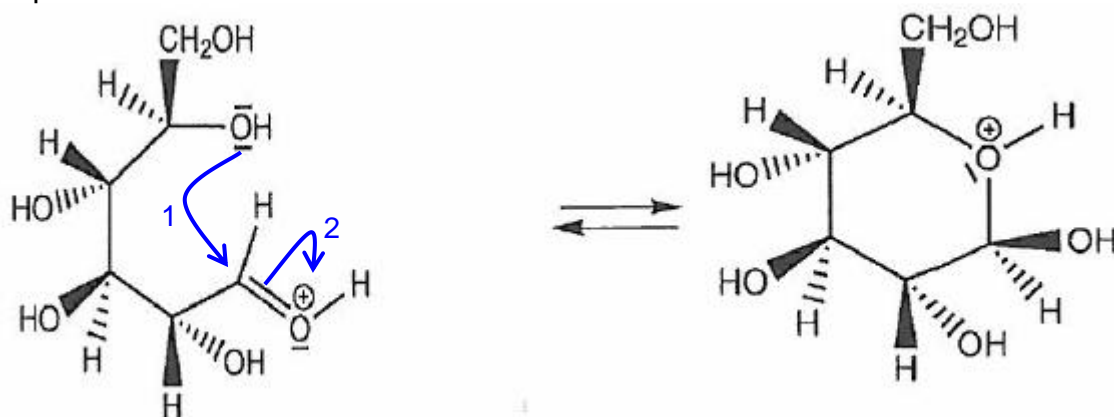
Extrait 7 CORRECTION Bac 2016 Sucre et électrons

Étape n°1 :



[RETOUR ÉNONCÉ](#)

Étape n°2



Flèche 1 :

Formation d'une liaison entre O et C.

Site donneur de doublet d'électrons : l'atome d'oxygène O car il possède deux doublets non liants.

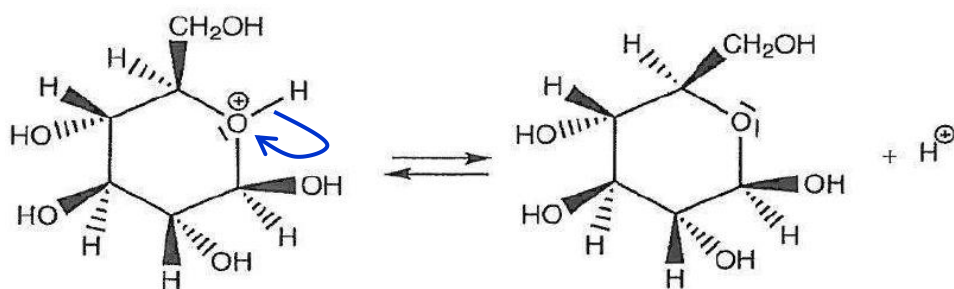
Site accepteur de doublet d'électrons : l'atome de carbone C qui porte une charge partielle positive car il est lié à un atome d'oxygène plus électronégatif que lui.

Flèche 2 :

Rupture de la liaison double C=O.

Un doublet de la liaison C=O est accepté par l'atome d'oxygène plus électronégatif que l'atome de carbone.

Étape n°3 :



Extrait 8 CORRECTION EXERCICE II : LA SYNTHÈSE DU MÉTHACRYLATE DE MÉTHYLE

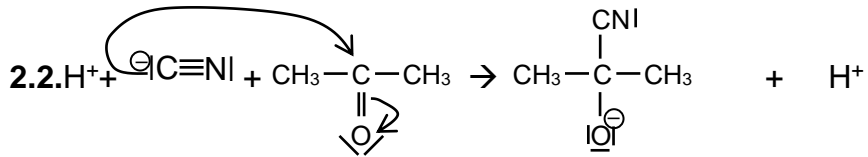
2. Synthèse du MAM par le procédé développé par MGC (Mitsubishi Gas Chemicals)

2.1. La réaction A constitue une réaction d'**addition** :

Les atomes du cyanure d'hydrogène HCN s'additionnent sur la molécule de propanone. (Ou 2 réactifs donnent un seul produit).

La réaction C est une réaction de **substitution** : le groupe méthyle CH₃ de l'ester se substitue au groupe amino NH₂.

La réaction D présente une **élimination** : deux groupes d'atomes (OH et H) sont éliminés du réactif.



Les atomes C, N, O respectent la règle de l'octet, ils sont entourés de quatre doublets.

Les flèches sont orientées du site donneur de doublet vers le site accepteur.

L'atome C porteur d'une charge négative est un site donneur de doublets.

Le carbone central de la propanone porte une charge partielle positive car l'électronégativité de l'atome d'oxygène voisin est supérieure à la sienne. Il constitue un site accepteur de doublets.

[RETOUR ÉNONCÉ](#)